

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-066422

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl. G03G 5/06  
G03G 5/05

(21)Application number : 10-230514

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 17.08.1998

(72)Inventor : SURUGA KAZUYUKI  
HORIUCHI TAMOTSU

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electrophotographic photoreceptor having a good coated surface and not causing image defects such as pinholes and unevenness in density when an image is formed by an electrophotographic process.

**SOLUTION:** The electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer on the electrically conductive substrate. The photosensitive layer is formed using a coating fluid prep'd. by dispersing phthalocyanine mixed crystals consisting of phthalocyanine and at least one org. electric charge generating material other than the phthalocyanines in a dispersive solvent based on at least one selected from ketone, ester and ether solvents.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-66422

(P2000-66422A)

(43)公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	3 7 1 2 H 0 6 8
	3 3 0		3 3 0
	3 4 0		3 4 0
	3 7 6		3 7 6
	3 8 0		3 8 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-230514	(71)出願人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22)出願日 平成10年8月17日(1998.8.17)	(72)発明者 駿河 和行 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内 (72)発明者 堀内 保 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内 F ターム(参考) 2H068 AA19 AA21 AA28 BA31 BA32 BA33 BA34 BA35 BA36 BA37 BA38 BA39 BA41 EA14

(54)【発明の名称】電子写真感光体

(57)【要約】

【課題】良好な塗工面を有し、電子写真プロセスにより画像形成を行う際に、ピンホールや濃度ムラなどの画像故障のない電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、導電性支持体上の感光層をフタロシアニン類と少なくとも1種のフタロシアニン以外の有機系電荷発生物質からなるフタロシアニンの混晶をケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒から選ばれる少なくとも1種を主成分とした分散溶媒中で分散してなる塗液を用いて形成させる。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層がフタロシアニン類と少なくとも1種のフタロシアニン以外の有機系電荷発生物質からなるフタロシアニンの混晶をケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒から選ばれる少なくとも1種を主成分とした分散溶媒中で分散してなる塗液を用いて形成された層であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記フタロシアニン類が、無金属フタロシアニン、チタニルオキシフタロシアニン、バナジルオキシフタロシアニン、銅フタロシアニン、ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン、ハロゲン化ガリウムフタロシアニン、ハロゲン化インジウムフタロシアニン、ジハロゲン化ゲルマニウムフタロシアニン、ヒドロキシアルミニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、ヒドロキシインジウムフタロシアニン、ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニンから選ばれる少なくとも1種のフタロシアニンであることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記有機系電荷発生物質が、トリフェニルメタン系染料、ザンセン系染料、アクリジン系染料、チアジン系染料、ビリリウム系染料、アズレニウム系染料、チリウム系染料、シアニン系染料、スクエアリウム系染料、ピロロピロール系染料、多環キノン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、アゾ顔料から選ばれる少なくとも1種の電荷発生物質であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項4】 前記フタロシアニンの混晶のCuK $\alpha$  1.541

オング・ストロームのX線に対するプラグ角(2θ ± 0.2°)が27.2°に最大ピークを示すことを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項5】 前記フタロシアニンの混晶のCuK $\alpha$  1.541

オング・ストロームのX線に対するプラグ角(2θ ± 0.2°)が7.5°に最大ピークを示すことを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項6】 前記フタロシアニンの混晶のCuK $\alpha$  1.541

オング・ストロームのX線に対するプラグ角(2θ ± 0.2°)が26.2°に最大ピークを示すことを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フタロシアニン類とそれ以外の少なくとも1種の有機電荷発生物質からなるフタロシアニンの混晶を用いた電子写真感光体に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式の利用は複写機の分野に限らず、印刷版材、スライドフィルム、マイクロフ

ィルム等の、従来では写真技術が使われていた分野へ広がり、またレーザーやLED、CRTを光源とする高速プリンターへの応用も検討されている。また最近では光導電性材料の電子写真感光体以外の用途、例えば静電記録素子、センサー材料、Eレジスト等への応用も検討され始めた。従って光導電性材料及びそれを用いた電子写真感光体に対する要求も高度で幅広いものになりつつある。これまで電子写真方式の感光体としては無機系の光導電性物質、例えばセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、シリコン等が知られており、広く研究され、かつ実用化されている。これらの無機物質は多くの長所を持っているのと同時に、種々の欠点をも有している。例えばセレンには製造条件が難しく、熱や機械的衝撃で結晶化しやすいという欠点があり、硫化カドミウムや酸化亜鉛は耐湿性、耐久性に難がある。シリコンについては帯電性の不足や製造上の困難さが指摘されている。さらに、セレンや硫化カドミウムには毒性の問題もある。

【0003】これに対し、有機系の光導電性物質は成膜性がよく、可撓性も優れていて、軽量であり、透明性もよく、適当な増感方法により広範囲の波長域に対する感光体の設計が容易である等の利点を有していることから、次第にその実用化が注目を浴びている。

【0004】ところで、電子写真技術において使用される感光体は、一般的に基本的な性質として次のような事が要求される。即ち、(1) 暗所におけるコロナ放電に対して帯電性が高いこと、(2) 得られた帯電電荷の暗所での漏洩(暗減衰)が少ないと、(3) 光の照射によって帯電電荷の散逸(光減衰)が速やかであること、(4) 光照射後の残留電荷が少ないと等である。

【0005】しかしながら、今日まで有機系光導電性物質としてポリビニルカルバゾールを始めとする光導電性ポリマーに関して多くの研究がなされてきたが、これらは必ずしも皮膜性、可撓性、接着性が十分でなく、また上述の感光体としての基本的な性質を十分に具備しているとはいい難い。

【0006】一方、有機系の低分子光導電性化合物については、感光体形成に用いる接着剤等を選択することにより、皮膜性や接着性、可撓性等機械的強度に優れた感光体を得ることができるもの、高感度の特性を保持し得るのに適した化合物を見出すことは困難である。

【0007】このような点を改良するために電荷発生機能と電荷輸送機能とを異なる物質に分担させ、より高感度の特性を有する有機感光体が開発されている。機能分離型と称されているこのような感光体の特徴はそれぞれの機能に適した材料を広い範囲から選択できることであり、任意の性能を有する感光体を容易に作製し得ることから多くの研究が進められてきた。

【0008】このうち、電荷発生機能を担当する物質としては、フタロシアニン顔料、スクエアリウム系染料、アゾ顔料、ペリレン系顔料等の多種の物質が検討され、

中でもアゾ顔料は多様な分子構造が可能であり、また、高い電荷発生効率が期待できることから広く研究され、実用化も進んでいる。しかしながら、このアゾ顔料においては、分子構造と電荷発生効率の関係はいまだに明らかになっていない。膨大な合成研究を積み重ねて、最適の構造を探索しているのが実情であるが、先に掲げた感光体として求められている基本的な性質や高い耐久性等の要求を十分に満足するものは、未だ得られていない。

【0009】また、近年從来の白色光のかわりにレーザー光を光源として、高速化、高画質化、ノンインパクト化を長所としたレーザービームプリンター等が、情報処理システムの進歩と相まって広く普及するに至り、その要求に耐えうる材料の開発が要望されている。特にレーザー光の中でも近年コンパクトディスク、光ディスク等への応用が増大し技術進歩が著しい半導体レーザーは、コンパクトでかつ信頼性の高い光源材料としてプリンタ一分野でも積極的に応用してきた。この場合の光源の波長は780 nm前後であることから、780 nm前後の長波長光に対して高感度な特性を有する感光体の開発が強く望まれている。その中で、特に近赤外領域に光吸収を有するフタロシアニン類を使用した感光体の開発が盛んに行われている。

【0010】フタロシアニン類は、中心金属の種類により吸収スペクトルや光導電性が異なるだけでなく、同じ中心金属を有するフタロシアニンでも、結晶形によってこれらの諸特性に差が生じ、特定の結晶形が電子写真感光体に選択されていることが報告されている。

【0011】チタニルオキシフタロシアニンを例にとると、特開昭61-217050号公報では、X線回折スペクトルにおけるプラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が7.6°、10.2°、22.3°、25.3°、28.6°に主たる回折ピークを有する $\alpha$ 形チタニルオキシフタロシアニン、特開昭62-67094号公報には9.3°、10.6°、13.2°、15.1°、15.7°、16.1°、20.8°、23.3°、26.3°、27.1°に主たる回折ピークを有する $\beta$ 形チタニルオキシフタロシアニンが報告されているが、これらは要求される高い特性を十分満足していない。

【0012】X線回折スペクトルのプラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が27.2°においてピークを有するものに限ってみても、特開昭62-67094号公報に報告されているII形チタニルオキシフタロシアニンは帶電性に劣っており、感度も低い。特開昭64-17066号公報には9.5°、9.7°、11.7°、15.0°、23.5°、24.1°、27.3°に主たる回折ピークを有する、比較的良好な感度を示すY形チタニルオキシフタロシアニンが報告されているが、分散時に他の結晶形へ転移してしまうことや分散液の経時安定性等に問題がある。

【0013】また、2種以上のフタロシアニンからの混

晶体、あるいは単純に混合したもの電子写真感光体の電荷発生物質として用いることも報告されている。例として特開平1-142659号公報には $\alpha$ 形チタニルオキシフタロシアニンと無金属フタロシアニンからなる組成物が、特開平2-170166号公報には中心金属の異なる2種以上のフタロシアニンからなる混晶体が、特開平2-272067号公報には無金属フタロシアニンとチタニルオキシフタロシアニンからなるX形無金属フタロシアニン組成物が、特開平4-351673号公報にはチタニルオキシフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンの混晶体が、そして特開平8-67829号公報にはX線回折スペクトルにおけるプラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が6.8°、7.4°、15.0°、24.7°、26.2°、27.2°に主たる回折ピークを有するチタニルオキシフタロシアニンと無金属フタロシアニンの混晶体が報告されている。しかし、これらも要求される特性を有していない。

【0014】また、N形顔料とP形顔料を共蒸着させ、量子効率を向上させることが、Appl. Phys. Lett., 58, 1062(1991)より報告されている。しかし、これはパルク層の抵抗が少なく電子写真感光体に適用することができない。特開平2-222962号公報にはアンスアンスロン顔料とチタニルオキシフタロシアニンを含有する電子写真感光体が、特開平2-228671号公報にはペリレン顔料とX形無金属フタロシアニンを混合する電子写真感光体が報告されている。しかし、何れも十分な特性を有していない。特開平5-333575号公報や特開平7-5715号公報にはフタロシアニンとペリレン系顔料を硫酸のような強酸に一旦溶解し、その後貯溶媒で粒子化する方法(アシッドベースティング法)によって電荷発生物質を作製することが報告されている。しかし、このアシッドベースティング法は、強酸によって分解しない電荷発生物質しか使用できないという欠点を有しているだけでなく、この方法によって得た、フタロシアニンとペリレン系顔料からなる混合物の電子写真特性は十分な特性を有していない。

【0015】ところで、導電性支持体上に有機系の素材を塗工する際、樹脂など溶剤に可溶な構成物質は、溶剤に溶解させて塗布することができるが、顔料など一般に溶剤に不溶な構成物質についてはこのままで塗布できないため、分散という手法が必要である。ここで述べる分散とは、顔料などを溶剤中で微粒子化して沈降物がなく懸濁状態にすることであり、また分散の安定性とは微粒子径が均一でかつ溶媒中で長時間にわたり安定に保存されていることを意味する。

【0016】顔料などの分散性が悪化すると、塗工面が荒れ、電子写真感光体としてはピンホールや濃度ムラなどの画像故障の原因となる。また、分散粒子が経時によって沈降して分散液の濃度が均一でなくなることにより、同一塗液を塗布しても得られた感光体間や同一感光

体の部位によって画像濃度にムラが生じたり、分散液が増粘して塗布量の変動を引き起こすなど、生産性の低下にもつながる。

【0017】良好な顔料分散液を得るには、顔料の分子構造の一一部を変えたり、異種の構造を持つ顔料を混合したりして凝聚状態をコントロールする方法や、顔料の表面に溶媒に可溶な樹脂を吸着させる方法などがある。しかしこれらの手法では、元の顔料の電子写真的な性質、つまり感度や繰り返し特性などが変化してしまい、顔料の基本性能において感光体としての初期の目的が達せられないという状況が出現した。

#### 【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、良好な塗工面を有し、電子写真プロセスにより画像形成を行う際に、ピンホールや濃度ムラなどの画像故障のない電子写真感光体を提供することである。

#### 【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の目的を達成するために種々の検討をした結果、導電性支持体上の感光層をフタロシアニン類と少なくとも1種のフタロシアニン以外の有機系電荷発生物質からなるフタロシアニンの混晶をケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒から選ばれる少なくとも1種を主成分とした分散溶媒中で分散してなる塗液を用いて形成させることができることを見いだし、本発明に至ったものである。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真感光体の形態は、その何れを用いることもできる。例えば、導電性支持体上に電荷発生物質、電荷輸送物質、及びフィルム形成性接着剤樹脂からなる感光層を設けたものがある。また、導電性支持体上に、電荷発生物質と接着剤樹脂からなる電荷発生層と、電荷輸送物質と接着剤樹脂からなる電荷輸送層を設けた積層型の感光体も知られている。電荷発生層と電荷輸送層はどちらが上層となっても構わない。また、必要に応じて導電性支持体と感光層の間に下引き層を、感光体表面にオーバーコート層を、積層型感光体の場合は電荷発生層と電荷輸送層との間に中間層を設けることもできる。

【0021】以下、本発明の各構成要素について詳細に説明する。

【0022】本発明に係わる導電性支持体としては、周知の電子写真感光体に採用されているものをはじめ種々のものが使用できる。具体的には、例えば金、銀、白金、チタン、アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、導電処理をした金属酸化物等のドラム、シート、ベルト、あるいはこれらの薄膜のラミネート物、蒸着物等が挙げられる。

【0023】さらに、金属粉末、金属酸化物、カーボンブラック、炭素繊維、ヨウ化銅、電荷移動錯体、無機塩、イオン伝導性の高分子電解質等の導電性物質を適當

なバインダーと共に塗布しポリマーマトリックス中に埋め込んで導電処理を施したプラスチックやセラミック、紙等で構成されるドラム、シート、ベルト等、またこのような導電性物質を含有し導電性となったプラスチック、セラミック、紙等のドラム、シート、ベルト等が挙げられる。

【0024】本発明に係わるフタロシアニン類は、公知の製造方法を使用することができる。製造方法としては、F. H. Moser

、A. L. Thomas著

「Phthalocyanine Compound

s

」(1963年)に製造方法が記載されており、この方法に従えばフタロシアニン類は容易に得られる。チタニルオキシフタロシアニンを例にとれば、フタロジニトリルと四塩化チタンとの縮合反応による製造方法、あるいはP B 8 5 1 7 2 . F I A T . F I N A L R E P O R T 1 3 1 3 . F e b . 1 . 1 9 4 8 や特開平1-142658号公報、特開平1-221461号公報に記載されている、1, 3-ジイミノイソインドリンとテトラアルコキシチタンとの反応により製造する方法等が挙げられる。また、反応に用いる有機溶媒としては、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、 $\alpha$ -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルナフタレン、エチレングリコールジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、ジクロロトルエン等の反応不活性な高沸点の溶媒が望ましい。

【0025】上述の方法によって得たフタロシアニン類を、酸、アルカリ、アセトン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、キノリン、スルホラン、 $\alpha$ -クロロナフタレン、トルエン、キシレン、ジオキサン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、あるいは水等により精製して電子写真用途に用い得る高純度のフタロシアニン類が得られる。精製法としては、洗浄法、再結晶法、ソックスレー等の抽出法、及び熱懸濁法、昇華法等がある。また、精製方法はこれらに限定されるものではなく、未反応物や反応副生成物を取り除く作業であれば何れでもよい。

【0026】本発明に係わるフタロシアニン類と少なくとも1種のフタロシアニン以外の有機系電荷発生物質からなるフタロシアニンの混晶において、使用されるフタロシアニン類としては、それ自体公知のフタロシアニン及びその誘導体の何れでも使用できる。誘導体とは、フタロシアニンのイソインドール環に置換基を有するもの、あるいは中心金属に配位子を有するものを挙げることができる。フタロシアニン類の具体例としては無金属フタロシアニン類、チタニルフタロシアニン類、バナジルフタロシアニン類、銅フタロシアニン類、アルミニウムフタロシアニン類、ガリウムフタロシアニン類、インジウムフタロシアニン類、ゲルマニウムフタロシアニン

類、リチウムフタロシアニン類、ナトリウムフタロシアニン類、カリウムフタロシアニン類、ジルコニウムフタロシアニン類、ハフニウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン類、スズフタロシアニン類、亜鉛フタロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、ニッケルフタロシアニン類、バリウムフタロシアニン類、ベリリウムフタロシアニン類、カドミウムフタロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、鉄フタロシアニン類、シリコンフタロシアニン類、鉛フタロシアニン類、銀フタロシアニン類、金フタロシアニン類、白金フタロシアニン類、ルテニウムフタロシアニン類、パラジウムフタロシアニン類、無金属ナフタロシアニン類、チタニルナフタロシアニン類等が挙げられる。特にその中でも無金属フタロシアニン、チタニルオキシフタロシアニン、バナジルオキシフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ジクロロゲルマニウムフタロシアニン、ヒドロキシアルミニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、ヒドロキシインジウムフタロシアニン、ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニンが好ましい。またこれらは単独、あるいは2種以上用いることができる。

【0027】本発明に係わるフタロシアニン類と少なくとも1種のフタロシアニン以外の有機系電荷発生物質からなるフタロシアニンの混晶において、有機系電荷発生物質として好ましい具体例は、トリフェニルメタン系染料、ザンセン系染料、アクリジン系染料、チアジン系染料、ビリリウム系染料、アズレニウム系染料、チイリウム系染料、シアニン系染料、スクエアリウム系染料、ピロロピロール系顔料、多環キノン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、アゾ顔料等を挙げることができる。しかし、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。またこれらは単独、あるいは2種以上用いることができる。

【0028】本発明に係わるフタロシアニンの混晶を得るためにフタロシアニン類とフタロシアニン以外の有機系電荷発生物質の混合比は、フタロシアニン類100重量部に対して、フタロシアニン以外の有機系電荷発生物質が0.001重量部以上、100重量部以下が好ましく、5重量部以上、30重量部以下がより好ましい。

【0029】本発明に係わるフタロシアニンの混晶を製造する方法としては、次に示す2つの製造ルートが挙げられ、その何れを用いてもよい。一つは、フタロシアニン類とフタロシアニン以外の有機系電荷発生物質の混合物を機械的摩碎処理してアモルファス体を作製し、得られたアモルファス体を特定の条件によって目的の結晶形へ転移する方法であり、もう一つは、既にアモルファス化されたフタロシアニン類とフタロシアニン以外の有機系電荷発生物質を混合し、特定の条件によって目的の

結晶形へ転移する方法である。

【0030】上述した前者の結晶転移におけるアモルファス化方法としては機械的摩碎処理が好ましく、後者の結晶転移におけるアモルファス化方法としては、機械的摩碎処理、アシッドベースティング法等、アモルファス化できるものであれば何れであってもよい。機械的摩碎処理としては、ボールミル、自動乳鉢、ペイントコンディショナー等における乾式ミリング方法が挙げられる。摩碎助剤としてはガラスピース、ジルコニアピース、あるいは食塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アシッドベースティング法としては、フタロシアニン類を硫酸等の強酸に溶解し、その溶液を水等の貧溶媒に注ぎ込んで粒子化する方法である。また、アモルファス化する前のフタロシアニン類の結晶形は、何を使用しても構わない。

【0031】本発明に係わるフタロシアニンの混晶を得るために結晶転移に使用する溶媒は、水、あるいは有機溶媒が挙げられ、単独、あるいは2種以上の混合溶媒として使用される。水は、重水でもよいし、あるいは水と重水の混合液であってもよい。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、あるいは2-プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、あるいはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ギ酸エチル、酢酸エチル、あるいは酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、あるいはアニソール等のエーテル系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、あるいはN-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、プロモホルム、ヨウ化メチル、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、あるいは $\alpha$ -クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタン、1, 5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、ナフタレン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチレンベンゼン、あるいはクメン等の炭化水素系溶媒、ギ酸、酢酸、あるいはプロピオノ酸等のカルボン酸系溶媒、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、アニリン、あるいはキノリン等のアミン系溶媒、フェノール、o-クレゾール、あるいはp-クレゾール等のフェノール系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、スルホラン等のスルホン系溶媒を挙げることができる。

【0032】フタロシアニン類とフタロシアニン以外の有機系電荷発生物質の混合物に対する結晶転移で使用する有機溶媒の比は、フタロシアニン類とフタロシアニン以外の有機系電荷発生物質の混合物1重量部に対して、

1重量部以上、1000重量部以下が好ましく、5重量部以上100重量部以下がより好ましい。

【0033】これらの溶媒を用い、フタロシアニン類とフタロシアニン以外の有機系電荷発生物質の混合物を、目的の結晶形へ転移する温度としては、-30°C以上、200°C以下が好ましく、さらに攪拌しながら転移することがより好ましい。攪拌する方法としては、スターラー、ボールミル、ペイントコンディショナー、サンドミル、アトライター、ディスパーザー、あるいは超音波分散等が挙げられるが、攪拌処理を行えれば何でもよく、これらに限定されるものではない。転移に要する時間は、1分以上、120時間以下が好ましく、5分以上、50時間以下がより好ましく、10分以上、50時間以下がさらに好ましい。

【0034】本発明に係わるフタロシアニンの混晶体は、他の電荷発生物質と組み合わせて使用してもよい。使用してもよい電荷発生物質としては、トリフェニルメタン系染料、ザンセン系染料、アクリジン系染料、チアジン系染料、ビリリウム系染料、アズレニウム系染料、チイリウム系染料、シアニン系染料、スクエアリウム系染料、ピロロピロール系染料、多環キノン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサンジン系顔料、アゾ顔料等が挙げられる。これらは単独、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0035】本発明において、感光層を形成するために用いるバインダーであるフィルム形成性接着剤樹脂としては、塩化ビニル樹脂、ブチラール樹脂、シリコン樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。これらの中でも、塩化ビニル樹脂、ブチラール樹脂を用いることにより、前記フタロシアニンの混晶体から作製した分散液が非常に高い分散性を示し、塗布性も良好になる。さらに、その分散液を用いて電子写真感光体を作製することにより、帯電性、感度、繰り返し安定性が良好になる。これらの樹脂は単独、あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0036】感光層に含まれるこれらの樹脂は、フタロシアニンの混晶体100重量部に対して10~500重量部が好ましく、50~150重量部がより好ましい。樹脂の比率が高くなりすぎると電荷発生効率が低下し、また樹脂の比率が低くなりすぎると成膜性に問題が生じる。

【0037】これらのバインダーの中には、引っ張り、曲げ、圧縮等の機械的強度に弱いものがある。この性質を改良するために、可塑性を与える物質を加えることができる。具体的には、フタル酸エステル（例えばDOP、DBP等）、リン酸エステル（例えばTCP、TO

P等）、セバシン酸エステル、アジピン酸エステル、二トリルゴム、塩素化炭化水素等が挙げられる。これらの物質は、必要以上に添加すると電子写真特性の悪影響を及ぼすので、その割合はバインダー100重量部に対し20重量部以下が好ましい。

【0038】本発明においてフタロシアニンの混晶体の分散に用いる溶媒は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、エチルセロソルブ、アニソール等のエーテル系溶媒から選ばれる少なくとも1種である。これらの溶媒は単独、あるいは2種以上混合して用いることができる。これらの溶媒を用いることによって、フタロシアニンの混晶体の分散性が良好になり、電子写真プロセスにより画像形成を行う際に、ピンホールや濃度ムラなどの画像故障のない電子写真感光体が得られる。

【0039】本発明に係わるケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒はそれ以外の溶媒と組み合わせて使用してもよい。使用してもよい溶媒としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパンール等のアルコール系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、プロモホルム、ヨウ化メチル、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、 $\alpha$ -クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタン、1,5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、クメン等の炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は単独、あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0040】本発明においてフタロシアニンの混晶体の分散に使用する装置は、ボールミル、ペイントコンディショナー、ダイノミル、アトライターなどの分散メディアを用いる分散機が好ましい。また、本発明で用いる分散メディアの材質としては、ソーダガラス(SiO<sub>2</sub> 70~73%、Na<sub>2</sub>O 13~15%)、低アルカリガラス(SiO<sub>2</sub> 42~52%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13~23%、CaO 10~25%、CaO+MgO 18~32%)、イットリア含有ジルコニア(ZrO<sub>2</sub> 93~95%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4~6%)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 91~93%)、チタニア(TiO<sub>2</sub> 77.7%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.4%、SiO<sub>2</sub> 4.6%)、ジルコン(ZrO<sub>2</sub> 68.5%、SiO<sub>2</sub> 31%)等が用いられるが、その中でも低アルカリガラス、イットリア含有ジルコニアが特に好ましい。

分散メディアの形状は直径数mmのビーズ状のものがよく使われる。

【0041】本発明において感光層に電荷輸送物質を含有させる場合、用いられる電荷輸送物質には正孔移動物質と電子移動物質がある。正孔移動物質としては、例えば特公昭34-5466号公報等に示されているオキサジアゾール類、特公昭45-555号公報等に示されているトリフェニルメタン類、特公昭52-4188号公報等に示されているピラゾリン類、特公昭55-42380号公報等に示されているヒドラゾン類、特開昭56-123544号公報等に示されているオキサジアゾール類、特公昭58-32372号公報等に示されているトリアリールアミン類、特開昭58-198043号公報等に示されているスチルベン類等が挙げられる。一方、電子移動物質としては、例えばクロラニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキシド等が挙げられる。これらの電荷輸送物質は、単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0042】これらの電荷輸送物質の中で、ヒドラゾン類、スチルベン類は高い電荷（正孔）移動度を有し、優れた電子写真感光体を提供するため好ましい。前記ヒドラゾン類の中では、特開平1-100555号公報、同2-10367号公報、同2-51163号公報、同2-96767号公報、同2-183260号公報、同2-184856号公報、同2-184858号公報、同2-184859号公報、同2-226160号公報、同5-188609号公報、同7-140686号公報に記載のヒドラゾン化合物が特に好ましい。また前記スチルベン類の中では、特開平2-51162号公報、同2-184857号公報、同3-75660号公報、同4-177358号公報、同6-194851号公報、同7-120945号公報、同7-140683号公報、特願平8-232841号、同8-240399号に記載のスチルベン化合物が特に好ましい。

【0043】また、さらに増感効果を増大させる増感剤として、ある種の電子吸引性化合物を添加することもできる。この電子吸引性化合物としては例えば、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノン、1-ニトロアントラキノン、1-クロロ-5-ニトロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、フェナントレンキノン等のキノン類、4-ニトロベンズアルデヒド等のアルデヒド類、9-ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3, 5-ジニトロベンゾフェノン、あるいは3, 3', 5, 5'-テトラニトロベンゾフェノン等のケトン類、無水

フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物、テレフタラルマロノニトリル、9-アントリルメチリデンマロノニトリル、4-ニトロベンザルマロノニトリル、あるいは4-(p-ニトロベンゾイルオキシ)ベンザルマロノニトリル等のシアノ化合物、3-ベンザルフタリド、3-( $\alpha$ -シアノ-p-ニトロベンザル)フタリド、あるいは3-( $\alpha$ -シアノ-p-ニトロベンザル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド等のフタリド類等を挙げることができる。

【0044】積層型感光体では少なくともこれら電荷輸送物質とバインダーとの混合で電荷輸送層が構成される。電荷輸送層に用いられるバインダーとしては、ポリスチレン樹脂、ポリメチルメタクリレートに代表されるアクリル樹脂、ビスフェノールAやZに代表される骨格を持つポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルサルファン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等を用いることができる。これらの樹脂は単独、あるいは2種以上用いることができる。

【0045】電荷輸送層に含有されるこれらのバインダーは、電荷輸送物質100重量部に対して0.1重量部以上、2000重量部以下が好ましく、1重量部以上、500重量部以下がより好ましい。バインダーの比率が高すぎると感度が低下し、また、バインダーの比率が低くなりすぎると繰り返し特性の悪化や塗膜の欠損を招くおそれがある。

【0046】本発明の電子写真感光体は、構成材料の有機化合物の酸化による劣化を防止するために、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、DL- $\alpha$ -トコフェロール等の酸化防止剤を感光層に添加するのが好ましい。これらの酸化防止剤を添加することによって、繰り返し特性の優れた電子写真感光体が得られる。

【0047】本発明の電子写真感光体を製造する際は、感光層を構成する各成分を含有する塗布液を回転塗布、ブレード塗布、ナイフ塗布、リバースロール塗布、ロッドバー塗布、及びスプレー塗布の様な公知の方法で導電性支持体上に塗布乾燥して電子写真感光体が得られる。また、特にドラムに塗工する場合には、浸漬（ディップ）塗布方法等が用いられる。

#### 【0048】

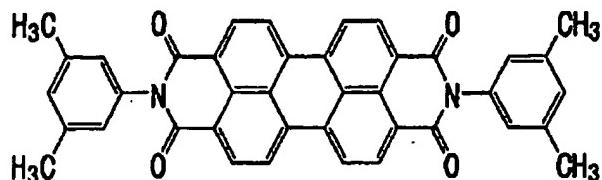
【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

#### 【0049】合成例1

チタニルオキシフタロシアニン18.0g、(1)で示される化合物2.0gをガラスビーズと共にペイントコンディショナーで10時間、乾式ミリング処理してアモルファス体を19.5g作製した。

#### 【0050】

【化1】



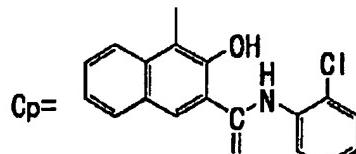
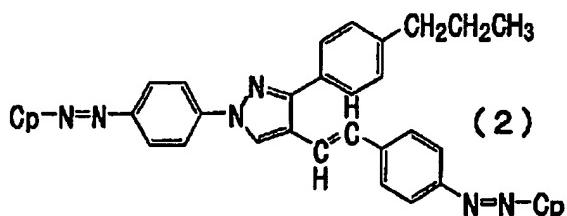
(1)

【0051】合成例2

(1) で示される化合物を(2)で示される化合物に変更した以外は、合成例1と同様にしてアモルファス体を作製した。得られたアモルファス体の収量は19.5gであった。

【0052】

【化2】



測定条件	X線管球	:	Cu
電圧	:	40.0 KV	
電流	:	100.0 mA	
スタート角度	:	3.0 deg.	
ストップ角度	:	40.0 deg.	
ステップ角度	:	0.02 deg.	

図1より、この混晶は、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が $9.4^\circ, 14.2^\circ, 17.9^\circ, 23.9^\circ, 27.2^\circ$ にノイズとは異なる強いピークを有していることがわかる。

【0054】合成例4

合成例1で得たアモルファス体を合成例2で得たアモルファス体に、o-ジクロロベンゼンをナフタレンに変更した以外は合成例3と同様にして結晶転移を行った。得られた混晶の収量は0.95gであった。得られたフタロシアニンの混晶のX線回折スペクトルを図2に示す。図2より、この混晶は、プラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が $9.0^\circ, 14.2^\circ, 17.9^\circ, 23.9^\circ, 27.2^\circ$ にノイズとは異なる強いピークを有していることがわかる。

【0055】実施例1

合成例3で得たフタロシアニンの混晶1重量部、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂(積水化学製:CN)1重量部をメチルエチルケトン100重量部に混合し、レッドデビル社製のペイントコンディショナー装置により直径1mmのガラスビーズと共に1時間分散した。得ら

【0053】合成例3

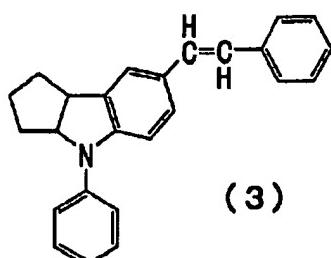
合成例1で得たアモルファス体1.0g、水28.0g、o-ジクロロベンゼン2.0gをフラスコに入れ、50°Cで加熱攪拌した。1時間後、攪拌を停止し、室温まで放冷した。溶媒を除去し、乾燥してフタロシアニンの混晶0.95gを得た。得られたフタロシアニンの混晶の結晶形は、Cu K $\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトル(理学電機製: X線回折装置RAD-Cシステム)を測定することにより確認した。測定結果を図1に示す。

れた分散液を、アブリケーターにてアルミ蒸着ポリエスチル上に塗布して乾燥し、膜厚約0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0056】次に、(3)で示されるスチルベン化合物100重量部、ポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学製:Z-400)100重量部、DL-α-トコフェロール(理研ビタミン製:E1000)1重量部を、ジクロロメタン2000重量部に溶解させて、この溶液をアブリケーターにて前記電荷発生層上に塗布して乾燥し、乾燥膜厚25μmの電荷輸送層を形成した。

【0057】

【化3】



【0058】このように作製した電子写真感光体を、ド

ラム状アルミ素管に貼りつけ、市販の事務用複写機に装着し、画像を形成させ、その画像に故障がないか調査した。結果を表1に与える。

#### 【0059】実施例2～5

メチルエチルケトンをそれぞれ酢酸エチル、酢酸n-ブチル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソランに変更した以外は、実施例1と同様に感光体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0060】比較例1～5

メチルエチルケトンをそれぞれメタノール、2-プロパノール、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンに変更した以外は、実施例1と同様に感光体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0061】

#### 【表1】

No.	分散溶剤	塗布性	画像故障
実施例 1	メチルエチルケトン	良好	なし
実施例 2	酢酸エチル	良好	なし
実施例 3	酢酸n-ブチル	良好	なし
実施例 4	1,2-ジメトキシエタン	良好	なし
実施例 5	1,3-ジオキソラン	良好	なし
比較例 1	メタノール	ムラ、筋の発生	濃度ムラ発生
比較例 2	2-プロパノール	ムラ、筋の発生	濃度ムラ発生
比較例 3	トルエン	ムラ、筋の発生	濃度ムラ発生
比較例 4	N,N-ジメチルホルムアミド	塗布できず	
比較例 5	N-メチル-2-ピロリドン	塗布できず	

【0062】比較例1～3ではフタロシアニンの混晶から作製した分散液の分散性が悪く、電荷発生層の塗布面にムラ、筋が発生した。さらに、電子写真感光体を複写機に装着し、画像を形成させた際に、濃度ムラの他にもピンホールが発生するなど、画像故障が見られた。比較例4～5では、フタロシアニンの混晶から作製した分散液の分散性が非常に悪いため塗布できなかった。それに対して、実施例1～5ではフタロシアニンの混晶から作製した分散液の分散性及び塗布性が良好で、電子写真感光体を複写機に装着し、画像を形成させた際の画像故障も全く見られなかった。

#### 【0063】実施例6

合成例4で得たフタロシアニンの混晶1重量部、ブチラール樹脂（積水化学製：BM-S）1重量部をメチルイソブチルケトン100重量部に混合し、レッドデビル社製のペイントコンディショナー装置により直径1mmのガラスピーブと共に1時間分散した。得られた分散液を、アプリケーターにてアルミ蒸着ポリエステル上に塗布して乾燥し、膜厚約0.4μmの電荷発生層を形成した。

#### 【0064】次に、(3)で示されるスチルベン化合物100重量部、ポリカーボネート樹脂（帝人化成製：パ

ンライトK-1300）100重量部、2,6-ジエトキシ-4-ブチル-p-クレゾール1重量部を、ジクロロメタン2000重量部に溶解させて、この溶液をアプリケーターにて前記電荷発生層上に塗布して乾燥し、乾燥膜厚30μmの電荷輸送層を形成した。

【0065】このようにして作製した電子写真感光体を、室温暗所で一昼夜保管した後、実施例1と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0066】実施例7～10

メチルイソブチルケトンをそれぞれジエチルケトン、酢酸イソプロピル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンに変更した以外は、実施例6と同様に感光体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0067】比較例6～10

メチルイソブチルケトンをそれぞれ1-ブタノール、シクロヘキサン、n-ヘキサン、エタノール、p-キシリレンに変更した以外は、実施例6と同様に感光体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0068】

#### 【表2】

N.o.	分散溶剤	塗布性	画像故障
実施例 6	メルカプト	良好	なし
実施例 7	ジエチルケトン	良好	なし
実施例 8	酢酸イソプロピル	良好	なし
実施例 9	ブチルコラム	良好	なし
実施例 10	1,4-ジオキサン	良好	なし
比較例 6	1-ブタノール	ムラ、筋の発生	濃度ムラ発生
比較例 7	シクロヘキサン	ムラ、筋の発生	濃度ムラ発生
比較例 8	n-ヘキサン	ムラ、筋の発生	濃度ムラ発生
比較例 9	エタノール	塗布できず	
比較例 10	p-キシリレン	塗布できず	

【0069】比較例6～8ではフタロシアニンの混晶体から作製した分散液の分散性が悪く、電荷発生層の塗布面にムラ、筋が発生した。さらに、電子写真感光体を複写機に装着し、画像を形成させた際に、濃度ムラの他にもピンホールが発生するなど、画像故障が見られた。比較例9～10では、フタロシアニンの混晶体から作製した分散液の分散性が非常に悪いため塗布できなかった。それに対して、実施例6～10ではフタロシアニンの混晶体から作製した分散液の分散性及び塗布性が良好で、電子写真感光体を複写機に装着し、画像を形成させた際の画像故障も全く見られなかった。

#### 【0070】

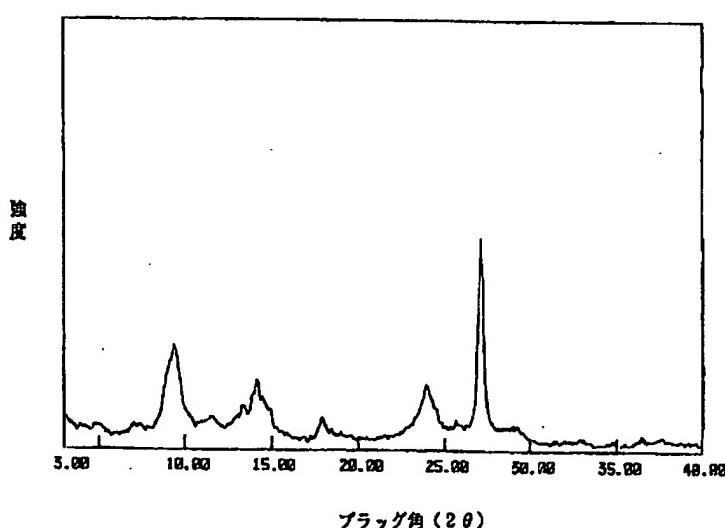
【発明の効果】以上から明らかなように、本発明によれば、良好な塗工面を有し、電子写真プロセスにより画像形成を行う際に、ピンホールや濃度ムラなどの画像故障のない電子写真感光体を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

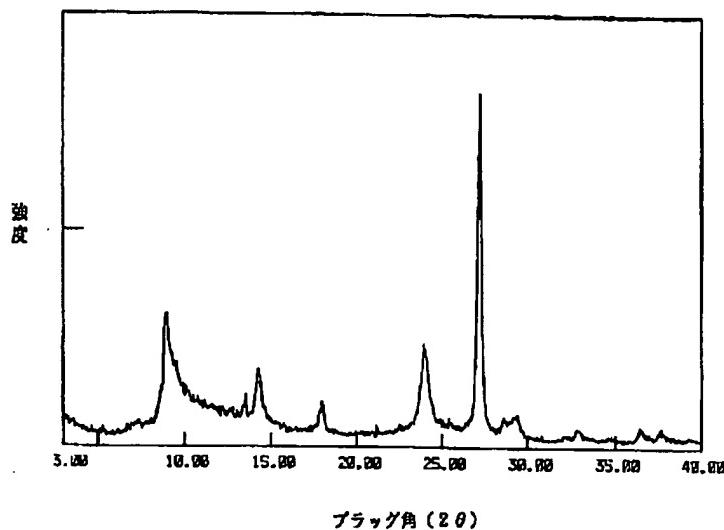
【図1】合成例3で得たフタロシアニンの混晶体のX線回折スペクトル。

【図2】合成例4で得たフタロシアニンの混晶体のX線回折スペクトル。

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
テーマコード\* (参考)

識別記号

F I

G O 3 G	5/06	3 8 2	G O 3 G	5/06	3 8 2
		3 8 6			3 8 6
		3 8 8			3 8 8
5/05		1 0 2	5/05		1 0 2